

PAT-NO: JP363049758A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63049758 A
TITLE: OPTICAL RECORD READING METHOD
PUBN-DATE: March 2, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NISHIMURA, YUKIO
NAKAGIRI, TAKASHI
EGUCHI, TAKESHI
KAWADA, HARUNORI
SAKAI, KUNIHIRO
MIYAZAKI, TOSHIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61192824

APPL-DATE: August 20, 1986

INT-CL (IPC): G03C005/00, B41M005/26 , G03C001/72 , G11B007/24

US-CL-CURRENT: 428/411.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable optical reading at high speed with high precision by recording information on a recording layer containing a polydiacetylene derivative and a squarilium dye with infrared rays specified in wavelength, and reading the information with a visible light specified in wavelength.

CONSTITUTION: The optical recording medium 1 is provided with the recording layer containing the diacetylene derivative (DA) and the squarilium dye.

Ultraviolet rays are projected on the whole surface of the recording

layer to
polymerize the DA compound and to change its color to blue. The
optical
recording is executed by converting the input information through a
control
circuit 3 into infrared ray signals of $800\sim 900$ nm wavelength and
forming
images at the prescribed positions of the medium 1, and changing the
blue of
the DA compound to red by heating of said layer. The record is read
by
focusing the reading light of $500\sim 750$ nm wavelength emitted from a
semiconductor laser device or a light emitting diode 10 on the
recording part
of the medium 1, converting the reflected light through a
photodetector 12 into
electric signals, and sending them to an output circuit 11.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-49758

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月2日

G 03 C 5/00
B 41 M 5/26
G 03 C 1/72
G 11 B 7/24

3 5 1
3 5 3

E-8205-2H
V-7447-2H
Z-8205-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 光記録読み取り方法

⑯ 特 願 昭61-192824

⑰ 出 願 昭61(1986)8月20日

⑱ 発 明 者	西 村	征 生	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	中 桐	孝 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	江 口	健	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	河 田	春 紀	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	酒 井	邦 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	宮 崎	俊 彦	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号			
⑲ 代 理 人	弁理士 若 林 忠			

明 細 書

1. 発明の名称

光記録読み取り方法

2. 特許請求の範囲

1) ポリジアセチレン誘導体化合物と、スクエアリウム染料とを含有してなる記録層を有する光記録媒体に、800～900nmの赤外線を記録情報に応じて照射し、記録層の照射部を変色させる工程と、該記録層に500～750nmの可視光を照射して、記録情報を読み取る工程とを有することを特徴とする光記録読み取り方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジアセチレン誘導体化合物を含有する光記録媒体の光記録読み取り方法に関し、特に光書き込み手段として800～900nmの赤外線レーザーを、光記録読み取り手段として500～750nmの可視光を用いた光記録読み取り方法に関する。

(従来の技術)

最近、オフィスオートメーションの中心的な存

在として光ディスクが注目を集めている。光ディスクは一枚のディスク中に大量の文書、文献等を記録保存できるため、オフィスにおける文書等の整理、管理が効率よく実施できる。この光ディスク用の記録媒体としては、各種のものが検討されているが、価格、製造の容易さから有機材料を用いたものが注目されている。

このような記録媒体用の有機材料として、ジアセチレン誘導体化合物が知られており、該化合物の熱変色性に着目し、レーザー記録媒体として用いる記録技術が特開昭56-147807号に開示されている。しかし、この明細書中には、どのようなレーザーを用いたか、あるいは用いるべきかの記載がなく、単にレーザーを用いて記録を実施したとの記載に留まっている。

本発明者らは、種々のレーザーを用いてこのジアセチレン誘導体化合物のレーザー記録につき検討した結果、アルゴンレーザー等の大型かつ高出力のレーザーを用いれば熱変色記録が可能なものの、小型で比較的低出力の半導体レーザー(波長

800～900nm) を使用した場合にはレーザー記録が実施できないことを確認した。しかし、光ディスク等の実用的な記録媒体としては、小型で低出力の半導体レーザーにより光書き込みが可能でかつ読み取りについても発光ダイオードや小型レーザーで実施可能なことが要請される。

一方、特開昭58-217558号および特開昭58-220143号には、各種のスクエアリウム染料が開示され、これら染料を含有する有機被膜が半導体レーザーの輻射波長領域の輻射線を吸収し発熱するので、レーザーエネルギーによりビットを形成するいわゆるヒートモード記録が実施できることを開示している。しかし、記録媒体の表面に物理的なビットを形成して記録を実施する場合には、比較的大きなエネルギーを必要とし、高密度、高感度で高速の光書き込みを実施し、かつその書き込まれた記録を精度良く読み取ることは比較的困難であった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はかかる従来技術の問題点を解決するた

本発明の方法に用いる光記録媒体に含有されるポリジアセチレン誘導体化合物とは、下記一般式で表わされるジアセチレン誘導体化合物(以下、DA化合物と略称する)



(式中、R および R' は、極性基；極性基で置換されてもよい、アルキル基、シクロヘキシル基のような飽和脂肪族炭化水素基；極性基で置換されてもよい、ビニル基、プロベニル基のようなオレフィン系炭化水素基；または極性基で置換されてもよい、フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基のような芳香族炭化水素基であり、ここでいう極性基としては、例えばカルボキシル基またはその金属若しくはアミン塩、スルホン酸基またはその金属若しくはアミン塩、スルホアミド基、アミド基、アミノ基、イミノ基、ヒドロキシ基、オキシアミノ基、ジアゾニウム基、グアニジン基、ヒドラジン基、リン酸基、ケイ酸基、アルミン酸基、ニトリル基、チオアルコール基、ニトロ基およびハロゲン原子が挙げられる。)

めになされたものであり、本発明の目的は小型軽量な半導体レーザーにより光書き込みが可能で、かつ小型軽量な可視光発光体の光照射により読み取りが可能な光記録読み取り方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高密度、高感度で高速記録が可能で、かつ高速、高精度な読み取りが可能な光記録読み取り方法を提供することにある。

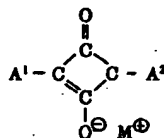
本発明の更に他の目的は、安定性に優れ、高品質な光記録画像を得ることのできる光記録読み取り方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明の光記録読み取り方法は、ポリジアセチレン誘導体化合物と、スクエアリウム染料とを含有してなる記録層を有する光記録媒体に、800～900nmの赤外線を記録情報に応じて照射し、記録層の照射部を変色させる工程と、該記録層に500～750nmの可視光を照射して記録情報を読み取る工程とを有することを特徴とする。

を重合させて得られるものであり、通常、光記録媒体の製造時には、DA化合物の形で光記録媒体中に含有され、記録の実施に先立ち、紫外線を照射することにより重合させ、記録に供される。

一方、本発明で用いるスクエアリウム染料とは、下記の基本構造



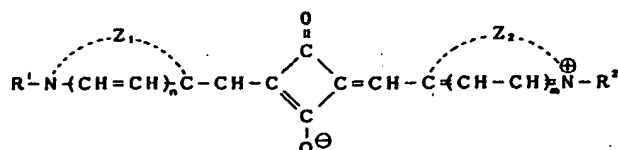
M⁺ 後述

A¹, A² : 芳香環及び/又は

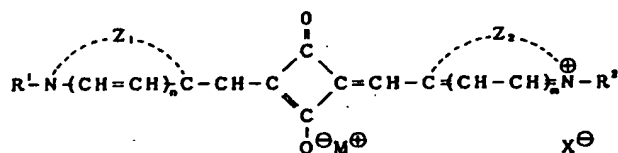
複素環を含む置換基

を有する化合物(分子内塩をも含む)であって、750nm以上に吸収ピークを有し、この波長の赤外光により発熱する化合物である。このスクエアリウム染料類としては、代表的には下記一般式【I】～【IV】で示される染料が例示される。

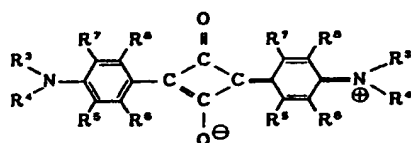
一般式 [I]



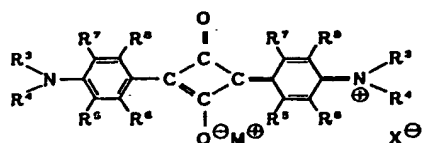
一般式 [II]



一般式 [III]



一般式 [IV]



ンジル基など)、アリール基(例えば、フェニル基など)または置換アリール基(例えば、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基、ヒドロキシフェニル基など)を示す。特に、本発明においては、これらの有機残基のうち、疎水性のものが好ましい。

および $R^1-N(CH=CH)_n-C$ および $C(CH=CH)_m-N^+-R^2$ は、置換または未置換の複素環、例えば、チアゾール系列の核(例えばチアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾール、4-(2-チエニル)-チアゾールなど)、ベンゾチアゾール系列の核(例えばベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5,6-ジメチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5,6-ジメトキ

一般式 (I) (II) 中、R¹ および R² は、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、t-アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、t-オクチル基など)、置換アルキル基(例えば 2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、2-アセトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルフェートプロピル基、4-スルフェートブチル基、N-(メチルスルホニル)-カルバミルメチル基、3-(アセチルスルファミル)プロピル基、4-(アセチルスルファミル)ブチル基など)、環式アルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)、アリル基、アラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、α-ナフチルメチル基、β-ナフチルメチル基など)、置換アラルキル基(例えば、カルボキシベンジル基、スルホベンジル基、ヒドロキシベ

シベンゾチアゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、4,5,6,7-テトラヒドロベンゾチアゾールなど)、ナフトチアゾール系列の核(例えばナフト[2,1-d]チアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾール、5-メトキシナフト[1,2-d]チアゾール、5-エトキシナフト[1,2-d]チアゾール、8-メトキシナフト[2,1-d]チアゾール、7-メトキシナフト[2,1-d]チアゾールなど)、チオナフテン[7,6-d]チアゾール系列の核(例えば 7-メトキシチオナフテン[7,6-d]チアゾール)、オキサゾール系列の核(例えば 4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4,5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール)、ベンゾオキサゾール系列の核(例えばベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5,6-ジメチル

ベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール系列の核(例えばナフト[2,1-d]オキサゾール、ナフト[1,2-d]オキサゾールなど)、セレナゾール系列の核(例えば4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾールなど)、ベンゾセレナゾール系列の核(例えばベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、5,6-ジメチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-メチル-6-メトキシベンゾセレナゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、4,5,6,7-テトラヒドロベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール系列の核(例えばナフト[2,1-d]セレナゾール、ナフト[1,2-d]セレナゾール)、チアゾリン系列の核(例えばチアゾリン、4-メチルチアゾリン、4-ヒドロキシメチル-4-メチルチアゾリン、4,4-ビス-ヒドロキシメチ

ルチアゾリンなど)、オキサゾリン系列の核(例えばオキサゾリン)、セレナゾリン系列の核(例えばセレナゾリン)、2-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メチルキノリン、6-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン)、4-キノリン系列の核(例えばキノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン)、1-イソキノリン系列の核(例えばイソキノリン、3,4-ジヒドロイソキノリン)、3-イソキノリン系列の核(例えばイソキノリン)、3,3-ジアルキルインドレニン系列の核(例えば3,3-ジメチルインドレニン、3,3-ジメチル-5-クロロインドレニン、3,3,5-トリメチルインドレニン、3,3,7-トリメチルインドレニン)、ピリジン系列の核(例えばピリジン、5-メチルピリジン)、ベンゾイミダゾール系列の核(例えば1-エチル-5,6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-ヒドロキシエチル-5,6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5,6-ジプロモベンゾイミ

ダゾール、1-エチル-5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フルオロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-(β -アセトキシエチル)-5-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-クロロ-6-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フルオロ-6-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-アセチルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-カルボキシベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エトキシカルボニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-スルファミルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-N-エチルスルファミルベンゾイミダゾール、1-エチル-5,6-ジフルオロベンゾイミダゾール、1-エチル-5,6-ジシアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エチルスルホニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-メチルスルホニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルスルホニルベンゾイミダゾールなど)を完成する

に必要な非金属原子群を表わす。 X^{\ominus} は、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸塩イオン、ベンゼンスルホン酸塩イオン、p-トルエンスルホン酸塩イオン、メチル硫酸塩イオン、エチル硫酸塩イオン、プロピル硫酸塩イオンなどの陰イオンを表わし、 X^{\oplus} は R^1 および/または R^2 自体が陰イオン基、例えば $-\text{SO}_3^{\ominus}$ 、 $-\text{OSO}_3^{\ominus}$ 、 $-\text{COO}^{\ominus}$ 、 $\text{SO}_2^{\ominus}\text{NH}^{\ominus}$ 、 $-\text{SO}_2^{\ominus}\text{N}^{\oplus}\text{CO}^{\ominus}$ 、 $-\text{SO}_2^{\ominus}\text{N}^{\oplus}\text{SO}_2^{\ominus}$ 、を含むときには存在しない。 M^{\oplus} は、例えば水素陽イオン、ナトリウム陽イオン、アンモニウム陽イオン、カリウム陽イオン、ピリジウム陽イオンなどの陽イオンを表わす。nおよびmは、0又は1である。

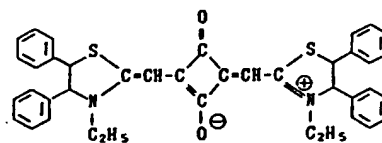
一般式(Ⅲ)(Ⅳ)中、 R^3 および R^4 は、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基を示す。また R^5 と R^6 で窒素原子とともにモルフォリノ、ピペリジニル、ピロリジノなどの環を形成することとも出来る。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は水素

原子、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチルなど）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）又はヒドロキシ基を示す。また、 R^5 と R^6 で結合してベンゼン環を形成することができ、さらに R^5 および R^6 と R^7 および R^8 がそれぞれ結合してベンゼン環を形成することができる。

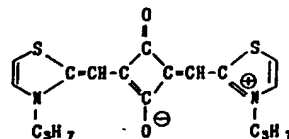
次に、本発明で用いるスクエアリリウム染料の代表例を下記に列挙するが、便宜上、一般式〔I〕あるいは〔II〕のベタイン構造の形で表わす。しかし、これらの染料の調製においては、ベタイン形や塩の形にある染料の混合物が得られるので、混合物として使用される。

一般式〔I〕、〔II〕の代表例

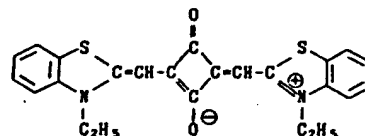
(1)



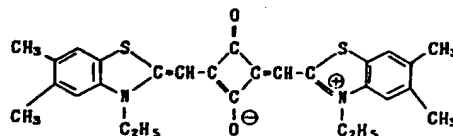
(2)



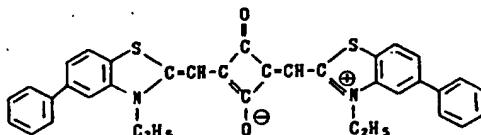
(3)



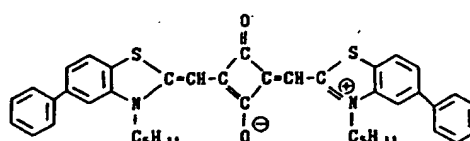
(4)



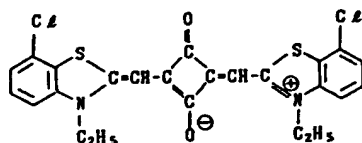
(5)



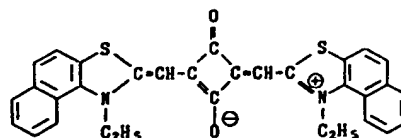
(9)



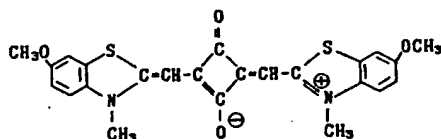
(6)



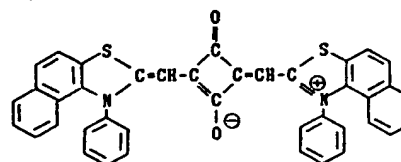
(10)



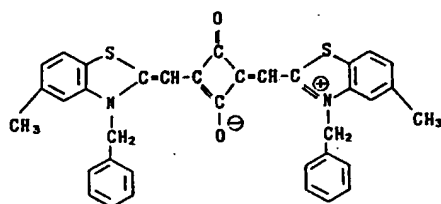
(7)



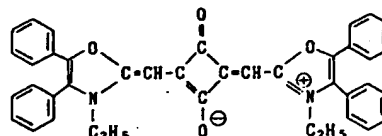
(11)

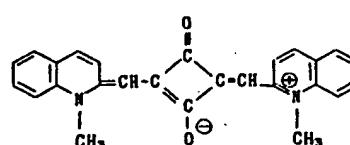
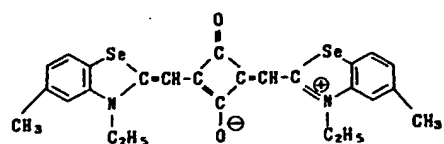
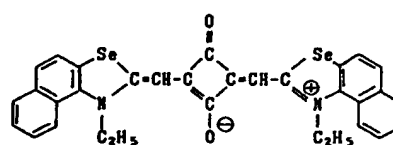
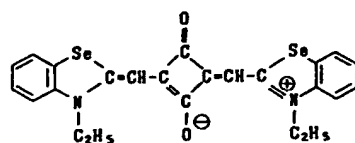
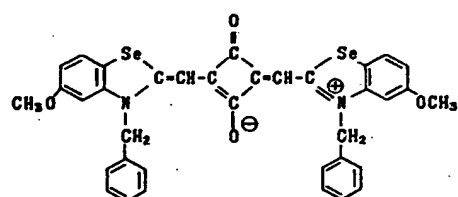
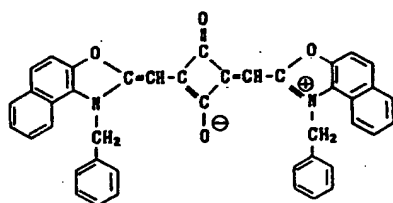
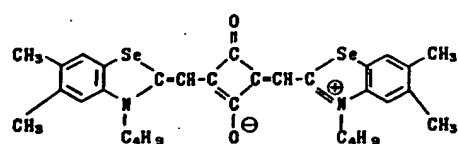
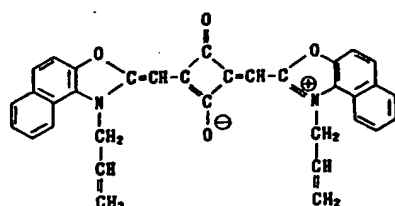
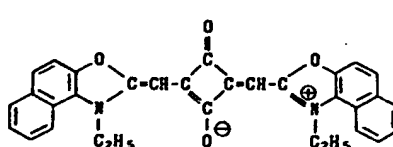
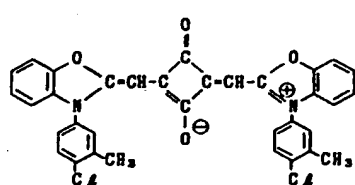
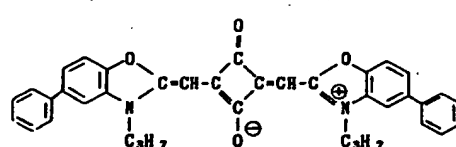
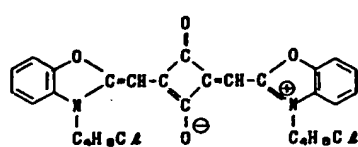
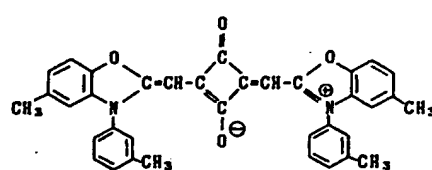
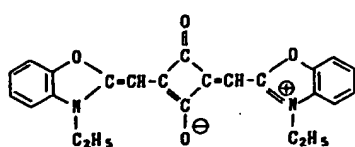
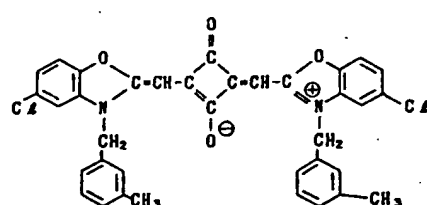
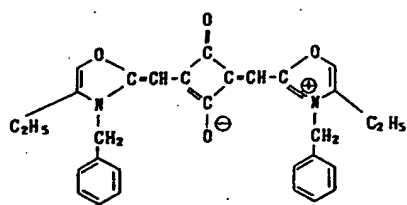


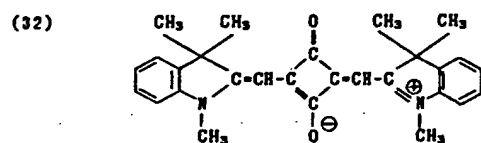
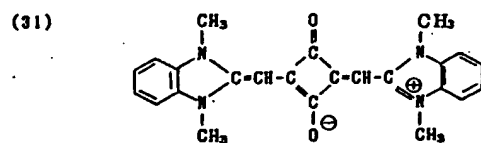
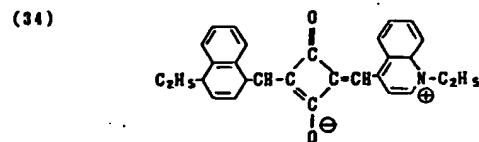
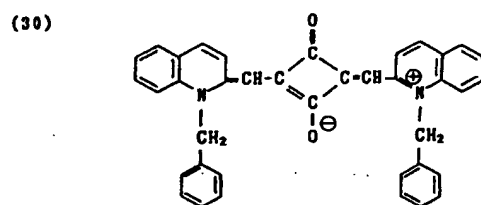
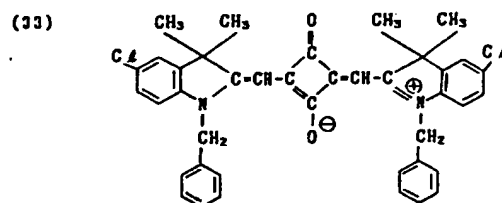
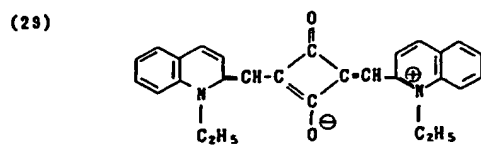
(8)



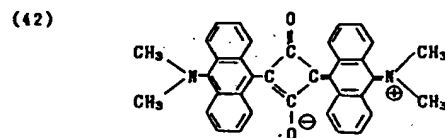
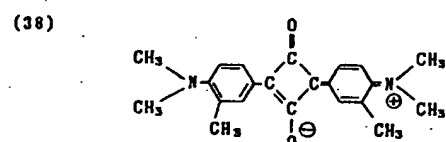
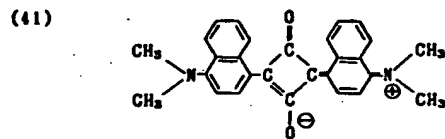
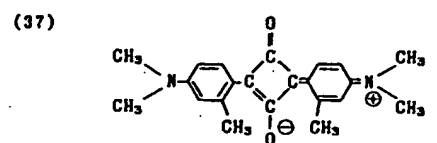
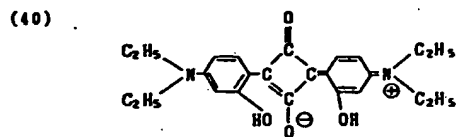
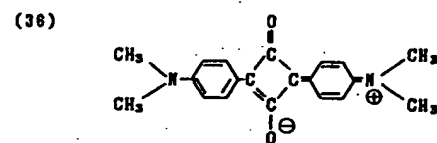
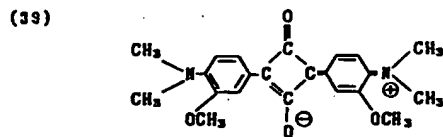
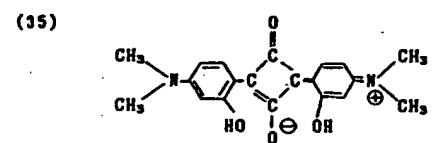
(12)







一般式 [III], [IV] の代表例



上記 (1)~(42) のスクエアリウム染料は、
1 種または 2 種以上を組合せて用いることができる。

本発明に用いる光記録媒体は、前記ポリジアセチレン誘導体化合物と前記スクエアリリウム染料とを含有してなるが、該光記録媒体の具体的な構成としては、以下に示すような態様がある。但し、ポリジアセチレン誘導体化合物については、ここでは重合前のDA化合物の形で表記する。

- (1) 光記録媒体を構成する記録層が、DA化合物とスクエアリリウム染料とを混合して含有してなるもの（一層混合系）。
- (2) 光記録媒体を構成する記録層が、DA化合物を含有する層と、スクエアリリウム染料を含有する輻射線吸収層との二層からなるもの（二層分離系）。
- (3) 光記録媒体を構成する記録層が、DA化合物を含有する層と、スクエアリリウム染料を含有する輻射線吸収層との交互多重積層構造からなるもの（多重積層系）。

なお、二層分離系および多重積層系においては、DA化合物を含有する層と、スクエアリリウム染料を含有する輻射線吸収層の積層順序はいずれ

ダーの種類や、DA化合物およびスクエアリリウム染料をバインダー中に含有させるに際して分散状態とするかあるいは非品質状態とするかによって適宜選択されるが、スクエアリリウム染料が粒子状態の場合には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン等の芳香族類等が挙げられ、またスクエアリリウムが非品質状態の場合にはジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロメタン、1,2-ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロメタン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

が記録層の表面側に位置してもよく、また、必要に応じてこのように構成される記録層の上に各種の保護層を設けてもよい。

本発明に用いる光記録媒体の基板としては、ガラス、アクリル樹脂等のプラスチック板、ポリエステル等のプラスチックフィルム、紙、金属等の各種の支持材料が使用できるが、基板側から輻射線を照射して記録を実施する場合には、特定波長の記録用輻射線を透過するものを用いる。

基板上に記録層を形成するには、代表的にはDA化合物の微粉末および／またはスクエアリリウム染料を適当な揮発性溶媒に分散もしくは溶解して塗布液を作成し、この塗布液あるいはこれら塗布液を基板上に塗布する方法が採用できる。塗布液には、基板との間あるいは各層間の密着性を向上させるために、適宜天然若しくは合成高分子からなる各種のバインダーを添加してもよい。また、記録層の安定性、品質向上を計るために各種の添加剤を加えてもよい。

塗布のために用いる溶媒は、使用するバイン

このような塗布液の基板への塗工は、スピナー回転塗布法、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等の手法が用いられる。

記録層が一層混合系の場合には、その膜厚としては、 $500\text{\AA} \sim 2\mu\text{m}$ 程度が適しており、特に $1000 \sim 5000\text{\AA}$ の範囲が好ましい。記録層内のDA化合物とスクエアリリウム染料との配合割合は、 $1/15 \sim 15/1$ 程度が好ましく、最適には $1/10 \sim 10/1$ である。

また、二層分離系の場合には、各層の膜厚としては、各々 $100\text{\AA} \sim 1\mu\text{m}$ 程度が適しており、特に $200 \sim 5000\text{\AA}$ の範囲が好ましい。

多重積層系の場合には、各DA化合物層の膜厚の総和および各スクエアリリウム染料層の膜厚の総和が、各々 $100\text{\AA} \sim 1\mu\text{m}$ 程度が適しており、特に $200 \sim 5000\text{\AA}$ の範囲が好ましい。

本発明の光記録読み取り方法においては、記

録、再生に供される上記のように構成された光記録媒体は、記録の実施に先立ち、先ず記録層中のDA化合物を重合させる。すなわち、DA化合物は、初期にはほぼ無色透明であるが、記録層全体に紫外線を照射すると重合し、ポリジアセチレン誘導体化合物へと変化する。この重合は紫外線の照射等によって起り、単に熱エネルギーの印加のみによつては生じない。この重合の結果、記録層は620～660nmに最大吸収波長を有するようになり、青色乃至暗色へと変化する。この重合に基づく色相の変化は不可逆変化であり、一度青色乃至暗色へ変化した記録層は無色透明膜へと戻らない。このようにして、記録層中のDA化合物が重合しポリジアセチレン誘導体化合物へと変換し、青色乃至暗色化した記録層を有する光記録媒体が、本発明の方法に使用される。

この青色乃至暗色へ変化したポリジアセチレン誘導体化合物は、約50℃以上に加熱すると今度は約540nmに最大吸収波長を有するようになり、赤色へと変化する。この変化も不可逆変化である。

ばHLP-1500（商品名、日立製作所製、出力波長830nm、最大出力10mW）を使用するのが特に好適である。

一方、情報読み取り手段は、駆動回路9により制御され、550～750nmの範囲の波長の可視光を放射する半導体レーザーまたは発光ダイオード10、出力回路11に接続するフォトディテクター12および光ピックアップ光学系（光学系の大部分は、情報書き込み手段用の光学系と共用しているが、独自のものとしてコリメートレンズ13、偏光ビームスプリッタ14を有している）から構成されている。

半導体レーザー10としては、650～750nm範囲の波長の可視光を放射するもの、例えばGaAlAsのPN接合レーザーを使用するのが好適であり、発光ダイオード10としては、550～750nm範囲の波長の可視光を放射するもの、例えばGaAlP、GaP、GaAlAs等の接合ダイオードを使用するのが好適である。

入力情報は、制御回路3を経て半導体レーザー

本発明の光記録読み取り方法は、このようなポリジアセチレン誘導体化合物の変色特性を利用して光書き込みおよび光記録読み取りを実施するものであり、以下、この本発明の光記録読み取り方法につき詳述する。

第1図は、本発明の光記録読み取り方法を実施するのに用いる光記録再生装置の一例を示す模式図である。この光記録再生装置は、光記録媒体1を所定位置にセットするための不図示の光記録媒体載置手段と、光記録媒体へ情報を書き込むための情報書き込み手段と、光記録媒体に書き込まれた記録情報を読み取るための情報読み取り手段から構成されている。情報書き込み手段は、800～900nmの範囲内の波長の紫外線を放射する半導体レーザー2、入力情報に応じて半導体レーザー2の発振を制御する制御回路3および光学系（コリメートレンズ4、ダイクロイックミラー5、反射板6、波長板7および対物レンズ8）から構成されている。半導体レーザー2としては、具体的には、出力波長820～840nmの接合レーザー、例え

2により光信号に変換される。この光信号は光学系を経て、光記録媒体載置手段上に載置され、同期回転している青色乃至暗色の記録層を有する光記録媒体の所定の位置に結像される。結像位置は光記録媒体が一層混合系の場合は記録層であり、二層分離系の場合はスクエアリウム染料を含有する輻射線吸収層である。結像点（部位）に存在するポリジアセチレン誘導体化合物はこの波長のレーザービームを吸収しないが、スクエアリウム染料はこのレーザービームを吸収し発熱する。このスクエアリウム染料の発熱が隣接するポリジアセチレン誘導体化合物に伝わり、ポリジアセチレン誘導体化合物が赤色へと変色する。かくして入力情報に応じて記録層上の記録部位の色変化による光書き込みが実施される。

一方、光記録読み取りは、550～750nmの範囲の波長の可視光を放射する半導体レーザーまたは発光ダイオード10から放射される低出力の連続発振光を使用して実施する。この読み取り光は低出力である上、波長が赤外域から外れているので、

スクエアリリウム染料を発熱させない。したがって、この読み取り光によって読み取り中に記録が実施されることはない。読み取り光は、光記録媒体1の記録層表面に結像し、反射されるが、この読み取り光の反射率は、記録部位（変色部位）とそうでない箇所とは異なるので、この反射光を光ピックアップ光学系を通してフォトディテクター12の受光面にあてることにより、電気信号に変換し、出力回路11を介して記録の再生読み取りが行われる。

光記録媒体としては、上述の例では円盤状のディスク（光ディスク）が用いられたが、ポリジアセチレン誘導体化合物およびスクエアリリウム染料を含有する記録層を支持する基板の種類により、光テープ、光カード等も使用できる。

（発明の効果）

本発明の光記録読み取り方法の効果を以下に列挙する。

(1) 記録層が 800～900 nmの範囲内の波長の赤外線を吸収するスクエアリリウム染料を含有して

径200mm)をスピナー塗布機に装着し、前記塗布液をディスク基板の中央部に少量滴下した後、所定の回転数で所定の時間スピナーを回転させ塗布し、常温で乾燥し、基板上の乾燥後の塗膜の厚みが 500Å、1000Åおよび2000Åである光記録媒体をそれぞれ作成した。

これら光記録媒体に 254nmの紫外線を均一かつ十分に照射し、記録層中のDA化合物を重合させ、記録層を青色膜にした後、入力情報にしたがい、以下の記録条件により記録を実施した。

半導体レーザー：（HLP-1500、日立製作所製）

半導体レーザー波長：830nm

レーザービーム径：1μm

レーザー出力：3mW

1ビットあたりのレーザービームの照射時間

：300ns

青色の光記録媒体表面にレーザービームを照射すると照射部は赤色に変色し、記録が実施された。記録の読み取りには、波長680nm、出力1mWの半導体レーザーを読み取り光源として使用し、そ

いるので、800～900 nmの赤外線を放射する小型軽量の半導体レーザーを用いて光書き込みが実施でき、また 550～750nmの範囲の波長の可視光を放射する小型軽量の半導体レーザーや発光ダイオードにより読み取りが可能である。

(2) 光照射による記録層の色相の変化を利用した記録、再生方法なので、高速、高密度、高感度な光書き込みが実施でき、また高速、高精度な光読み取りが実施できる。

（実施例）

以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

実施例 1

一般式 $C_{12}H_2S-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-COOH$ で表わされるジアセチレン誘導体化合物の結晶微粉末 1重量部と前記の染料 4 (28) で表わされるスクエアリリウム染料 15重量部とを塩化メチレン 20重量部中に添加し、十分攪拌したものを塗布液として準備した。

次にガラス製のディスク基板（厚さ 1.5mm、直

径200mm)をスピナー塗布機に装着し、前記塗布液をディスク基板の中央部に少量滴下した後、所定の回転数で所定の時間スピナーを回転させ塗布し、常温で乾燥し、基板上の乾燥後の塗膜の厚みが 500Å、1000Åおよび2000Åである光記録媒体をそれぞれ作成した。

この記録の評価を次のようにして実施した。

記録濃度は、記録（赤色）部のオプティカルデンシティを測定した。解像度および感度は、記録画像とレーザービーム径の対応を顕微鏡により観察して判定し、非常に良好なものを◎、良好なものを○、記録ができないあるいは対応の劣悪なものを×とした。また、記録読み取りは、搬送雑音比（C/N比）を測定して評価した。この記録結果の評価を第1表に示した。

実施例 2

実施例1で作成した三種の記録媒体に 254nmの紫外線を均一かつ十分に照射し、記録層を青色膜にした後、入力情報にしたがい、以下の記録条件により記録を実施した。

半導体レーザー：（HLP-7802、日立製作所製）

半導体レーザー波長：800nm

レーザービーム径：1μm

レーザー出力：3mW

1ビットあたりのレーザービームの照射時間

: 300ns

記録の評価は、実施例1と同様な基準により実施し、その評価結果を第1表に示した。

実施例3、比較例1、2

記録に用いるレーザーをそれぞれ下記のものに変更したことを除いては実施例1と同様な条件で記録を実施し、その評価結果を第1表に示した。

実施例3：半導体レーザー（Ga-Asレーザー（W-ヘテロ構造）、試作品）レーザー波長
: 890nm

比較例1：半導体レーザー（Ga-Asレーザー（W-ヘテロ構造）、試作品）レーザー波長
: 960nm

比較例2：キセノンガスレーザー、レーザー波長
: 752nm

実施例4

実施例1で使用したと同じガラス製のディスク基板上に、先ず染料(28)で表わされるスクエアリリウム染料1重量部を塩化メチレン2重量部中

よりそれぞれ記録の書き込みおよび読み取りを実施した。その評価結果を第1表に示した。

に溶解して得た塗布液を用いて実施例1と同様に、乾燥後の厚みが3000Åの塗膜を形成した。

次いで実施例1で使用したジアセチレン誘導体化合物の結晶微粉末1重量部およびバインダーとしてのニトロセルロース1重量部を塩化メチレン4重量部中に分散、溶解させて得た塗布液を、スクエアリリウム染料の塗膜上に先と同様に乾燥後の厚みが3000Åの塗膜を形成し、二層分離構造の記録層を有する光記録媒体を形成した。この光記録媒体の記録層を青色膜にした後、実施例1と同様な条件で記録の書き込みおよび読み取りを実施した。記録の評価は、実施例1と同様にしている、その結果を第1表に示した。

比較例3

スクエアリリウム染料を使用せずに、ジアセチレン誘導体化合物1重量部およびニトロセルロース1重量部を塩化メチレン4重量部に溶解した溶液を塗布液として使用し、実施例1と同様な方法により光記録媒体を作成した。この光記録媒体に対して実施例1および比較例1、2の記録条件に

第 1 表

実施例	記録の膜厚	書込条件	感度	解像度	画像濃度	C/N 比 dB
実施例1	500 Å	実施例1	◎	◎	1.4	8
	1000 Å	実施例1	◎	◎	1.9	32
	2000 Å	実施例1	◎	◎	2.5	45
実施例2	500 Å	実施例2	○	◎	1.1	7
	1000 Å	実施例2	○	◎	1.8	31
	2000 Å	実施例2	◎	◎	2.3	42
実施例3	500 Å	実施例3	○	◎	1.2	4
	1000 Å	実施例3	○	◎	1.7	28
	2000 Å	実施例3	○	◎	2.2	43
比較例1	500 Å	比較例1	×	×	—	—
	1000 Å	比較例1	×	×	—	—
	2000 Å	比較例1	×	×	—	—
比較例2	500 Å	比較例2	×	×	—	—
	1000 Å	比較例2	×	×	—	—
	2000 Å	比較例2	×	×	—	—
実施例4	3000 Å	実施例1	◎	◎	2.2	43
比較例3	3000 Å	実施例1	×	×	—	—
	3000 Å	比較例1	×	×	—	—
	3000 Å	比較例2	×	×	—	—

実施例 5

一般式 $C_{12}H_{25}-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5-COOH$ で表わされるシアセチレン誘導体化合物に代え、一般式 $C_6H_{17}-C\equiv C-C\equiv C-C_2H_5-COOH$ を用いたことを除いては実施例 1 と同様の方法により記録媒体を作成した。この記録媒体に対して実施例 1 と同じ記録条件により記録を実施した。その評価結果を第 2 表に示した。

実施例 6 ~ 9

染料 μ (28) で表わされるスクエアリウム染料に代え、染料 μ (2), (29), (37), (42) で表わされるスクエアリウム染料をそれぞれ用いたことを除いては実施例 1 と同様の方法により記録媒体を作成した。この記録媒体に対して実施例 1 と同じ記録条件により記録を実施した。その評価結果を第 2 表に示した。

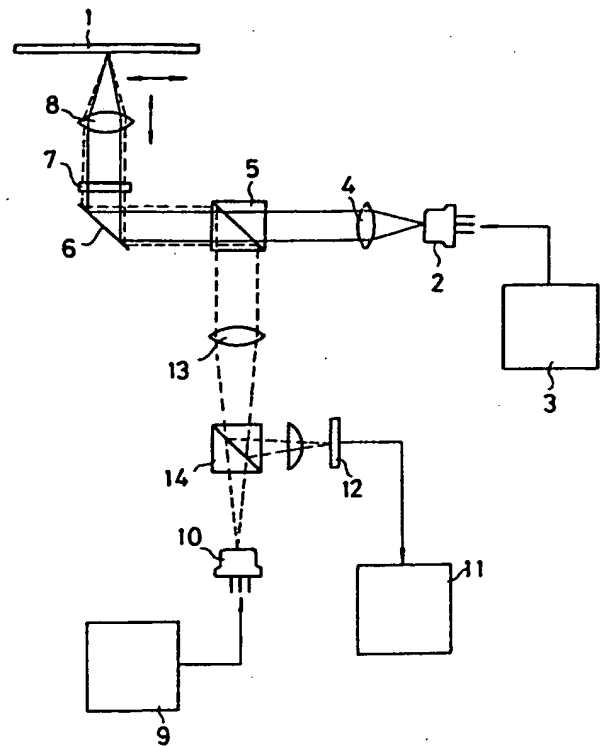
第 2 表

記 録 媒 体	膜 厚	感 度	解 像 度	画 像 濃 度	C/N
実施例 5 の記録媒体	500 Å	◎	◎	1.2	8
	1000 Å	◎	◎	1.8	34
	2000 Å	◎	◎	2.2	44
実施例 6 の記録媒体	500 Å	◎	○	1.2	7
	1000 Å	◎	○	1.9	41
	2000 Å	◎	○	2.5	47
実施例 7 の記録媒体	500 Å	◎	◎	1.4	7
	1000 Å	◎	◎	2.0	42
	2000 Å	◎	◎	2.4	48
実施例 8 の記録媒体	500 Å	◎	○	1.4	8
	1000 Å	◎	○	1.8	34
	2000 Å	◎	○	2.4	47
実施例 9 の記録媒体	500 Å	○	◎	1.3	8
	1000 Å	○	◎	1.8	35
	2000 Å	○	◎	2.4	48

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の光記録読み取り方法に用いる記録装置の一例を示す模式図である。

- 1 : 光記録媒体 2 : 半導体レーザー
- 3 : 制御回路 4 : コリメートレンズ
- 5 : ダイクロイックミラー
- 6 : 反射板 7 : 波長板
- 8 : 対物レンズ 9 : 駆動回路
- 10 : 半導体レーザーまたは発光ダイオード
- 11 : 出力回路 12 : フォトディテクター
- 13 : コリメートレンズ
- 14 : 偏光ビームスプリッター



第 1 図

特許出願人 キヤノン株式会社
代 理 人 若 林 忠